科 学 通 报
第 42 卷 第 2 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 1 月

【研究简报】

含钒白口铁碳化物团球化的电子理论分析

叶以富 范同祥 尚玉侠
(山东工业大学材料学院,济南 250061)

关键词 白口铁 VC 团球化 价电子结构

长期以来,白口抗磨铸铁的脆性严重阻碍了该材料在磨料磨损场合的广泛使用. 白口铸铁碳化物的团球化就是为解决这一问题而进行的研究. 用 V 对白口铸铁铁水进行合金化处理和变质处理发现:当铁水中的 V 增加到一定量时,铸铁中碳化物呈现出圆整的球状,铸态白口铸铁的韧性大幅度提高;在所试验的含钒白口铸铁中,团球状的碳化物主要是 VC[1]. 基于以往工作[2~5],本文拟用"固体与分子经验电子理论"对含钒白口铸铁的碳化物团球化进行价电子理论探讨.

1 VC 晶体结构、实验键距和等同键数

1.1 晶体结构

根据文献[6],碳化钒为立方晶系,B1 型结构,空间群 Fm3m(No.225),$M=4$. 在 20℃

Gr/Re^n和 Pe相等的混合对流流动与传热过程相似. 这样就为混合对流模型实验提供了两个新相似准则 Gr/Re^n 和 Pe,这两个新准则综合了 Re, Gr 和 Pr 三个相似准则的作用,可使实验的相似性与传统近似方法相比较得到实质性改善. 对惯性力可忽略的混合对流,新相似准则为 Gr/Re 和 Pe;对粘性力可忽略的混合对流,新相似准则为 Gr/Re^2 和 Pe.

玻璃液在熔窑中的流动由于玻璃液粘度大、速度低,相应的 Re 和 Gr 都很小($Re\approx0.006$, $Gr\approx300$),是惯性力可忽略的混合对流[1)]. 所以模型实验中可用 Gr/Re 和 Pe 作相似准则替代传统的用 Re 和 Gr 作相似准则的近似方法,这样就成功地解决了熔窑玻璃液流模型实验[3]的相似性这一长期困扰着实验工作者的难题.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59236140)资助项目.

参 考 文 献

1 Gebhart B, Jaluria Y, Mahajan R L, et al. Buoyancy-Induced Flows and Transport, New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988. 467~545

2 Metais B, Eckert E R G. Forced, mixed, and free convection regimes. J Heat Transfer, Trans ASME, Ser C, 1964, 86: 295~296

3 赵国昌,胡桅林,陈泽敬等. 熔窑内玻璃液流动与传热的模型实验,玻璃与搪瓷,1994,22(5): 1~6

(1996-04-24 收稿)

---

1) 同上页脚注

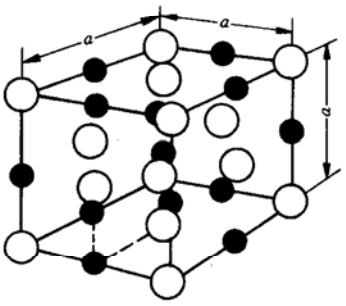


图 1　VC 晶胞结构图

O——V, ●——C

时，晶格常数 $a=0.416\,86$ nm. 原子位置及坐标参数如下：

V:4　a　m3m　$0,0,0$;　$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;　$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$;　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$;

C:4　b　m3m　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;　$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$;　$0,0,\frac{1}{2}$;　$0,\frac{1}{2},0$.

晶胞的立体结构如图 1 所示.

1.2　实验键距

利用 VC 的晶体结构，可直接算出不可忽略键的实验键距：

$$D^{V-C}(n_A)=\frac{1}{2}a,\quad D^{V-V}(n_B)=\frac{\sqrt{2}}{2}a,$$

$$D^{C-C}(n_C)=\frac{\sqrt{2}}{2}a,\quad D^{V-C}(n_D)=\frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

1.3　等同键数

由结构式 VC，利用公式 $I_\alpha=I_M I_S I_K$[2]，求得对应各种键的等同键数 I_α 分别为

$I_A=1\times2\times6=12$,　$I_B=1\times1\times12=12$,　$I_C=1\times1\times12=12$,　$I_D=1\times2\times8=16$.

2　VC 价电子结构计算结果

根据文献[5]可知：VC 中的 V, C 原子分别为 *s-p-d* 杂化态和 *s-p* 杂化态，其 V, C 原子杂化状态参数如表 1 所示.

表 1　V, C 原子杂化状态参数[a)]

原子	l	m	n	τ	l'	m'	n'	τ'	σ	$n_{T\sigma}$	$C_{t\sigma}$
V	2	2	1	0	1	1	3	1	A 11	5.0	0.5142
C	2	2	0	0	1	3	0	1	6	4.0	1.0

a) $l, m, n; l', m', n'$ 分别表示原子杂化 h 态和 t 态中的 s, p, d 共价电子和晶格电子数；τ, τ' 是参数，当 s 电子是共价电子时，$\tau=\tau'=1$，当 s 电子是晶格电子时，$\tau=\tau'=0$；σ 表示杂阶顺序；$n_{T\sigma}=(l+m+n)C_{h\sigma}+(l'+m'+n')C_{t\sigma}$，$C_{h\sigma}$ 与 $C_{t\sigma}$ 分别表示第 σ 杂阶中 h 态和 t 态所含的成分.

由键距差方法(BLD)[2]计算的 VC 价电子结构结果如表 2 所示.

表 2　VC 价电子结构[a)]

杂化状态参数	原子	σ	$R(l)$/nm	$n_{c\sigma}$	$n_{l\sigma}$
	V	A 11	1.163 1	4.028 4	0.971 6
	C	6	0.763 0	4.0	0

Bond order	I_α	D_α/nm	$\overline{D}_\alpha$/nm	n_α
$D^{V-C}(n_A)$	12	2.084 30	2.085 77	0.543 11
$D^{V-V}(n_B)$	12	2.947 65	2.949 11	0.091 58
$D^{C-C}(n_C)$	12	2.947 65	2.949 11	0.004 28
$D^{V-C}(n_D)$	16	3.610 11	3.611 58	0.001 56
$\Delta D=\lvert D_\alpha-\overline{D}_\alpha\rvert=0.001\,47$			$\beta=0.600\,0$	

a) $R(l)$ 表示单键半距，$n_{c\sigma}$ 表示第 σ 杂阶的共价电子数，$n_{l\sigma}$ 表示第 σ 杂阶的晶格电子数，D_α 和 $\overline{D}_\alpha$ 分别为实验键距和理论键距，n_α 为共价电子对的数目

3 含V白口铸铁碳化物团球化机理探讨

3.1 VC的形核

由表2可知:VC晶体中各键键力的差异非常大. 分布在最强键V—C上的共价电子对数$n_A=0.543\,11$,而次强键n_B只有0.091 58,二者相差竟达6倍. n_A与次强键n_c($n_c=0.004\,28$)相差竟达130倍. 由此可见,VC晶体中共价电子对主要分布在V—C键上. 在图2所示的VC配位团中,任一C原子周围均有6个最近邻的V原子与之配对,V-C键络的数目高达30条,其分布的对称性又是如此之高,Fm3m. 在含V白口铸铁铁水的凝固过程中,VC的熔点很高,故先析出VC. VC晶体中共价电子对以及强键络的分布必定控制其形核和生长. 在满足临界条件时,VC晶体应按图2所示的配位团结构形核和生长,因为按照BLD的计算和分析,在VC中,这种结构结合最强,也最稳定. 在无其他因素影响的条件下,结晶核心生长的结果是由这种配位团长成的"多角配位十四面体". 露在晶体表面的晶面是{100}和{111}. 这一点和金属凝固的规律是一致的. "为使晶核的界面能最低,晶核的固-液界面是原子排列最密的晶面"[7]. 所以,在面心立方晶体中,露在晶体外面的只有{100}和{111}. 在由这两类晶面族组成的三维体系中,自由能最低即体表面积与体积之比最小的是这两类晶面族为界面的十四面体.

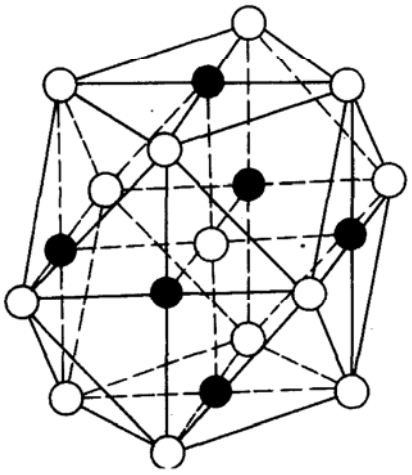


图2 VC晶体原子配位团和空间键络分布
O——V,●——C

正是由于VC晶体中高对称的V—C强键络分布,才使得VC在生长过程中容易形成球状.

3.2 VC的生长

VC生长过程中各方向是否均衡稳定,将涉及到VC的最终形貌. 文献[8]指出:"较小的冷却速度,降低了VC生长过程中V,C原子扩散的各向异性". 试样在砂型中凝固,正好符合这一条件. 同时,笔者认为,含V白口铸铁辅以稀土处理,也降低了VC各界面界面能的差别. 这两方面都有利于VC长成球状.

4 结论

应用"固体与分子经验电子理论"研究白口铸铁碳化物团球化现象. 发现:

(1) VC晶体中共价电子对主要分布在V—C键上,V—C强键络高对称分布,是VC团球化的首要原因.

(2) V,C原子扩散的各向异性程度和VC各界面界面能的差别程度均较低,这有利于VC长成球状.

参 考 文 献

1 叶以富. 钒对低铬白口铸铁碳化物的团球化影响. 现代铸铁, 1988, (3):17